

SS 2?

-2- (WPAT)

AN - 71-50573S/31 (50573S)

TI - Crystallisable thermoplastic polymer compsns

DC - A17 E14 A24 A66

PA - (CHEM ) CHEMISCHE WERKE HULS

NP - 4

PN - DE2002489-A 00.01.00 (7131)

FR2075549-A 00.01.00 (7203)

GB1328444-A 00.01.00 (7335)

US3756997-A 00.01.00 (7338)

LA - E

PR - 70.01.21 70DE-002489

IC - C08K-001/54

AB - Polyolefins and polyamides contain nucleating agents comprising aromatic sulphonic acids or their salts having formula:- where X is -OH, -OMe or -NHR' (Me is a metal esp. alkali, R' is aryl, pref. phenyl, or H); m is 1 to 2; R is C1-4 alkyl, phenyl (opt. substd.) or H; n is 0 to 2; Y' is (alkyl)amino, aryl amino or H; o is 1 or 2; Y'' is OH, halogen or H (-OH may be replaced by -OMe); Y''' is nitro, carboxyl, carboxylate or H. Nucleating agents improves thermal or mechanical treatment of the polymer because its facilitates removal of mouldings from the mould, improves mechanical props. of the polymer, and enhances its transparency.



①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

①⑪ N° de publication :

2.075.549

(A utiliser que pour  
le classement et les  
commandes de reproduction)

①⑫ N° d'enregistrement national

71.01126

(A utiliser pour les paiements d'annuités,  
les demandes de copies officielles et toutes  
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

# ①⑮ BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE  
PUBLICATION

①②② Date de dépôt..... 14 janvier 1971, à 15 h. 19 mn.  
Date de la décision de délivrance..... 13 septembre 1971.  
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 40 du 8-10-1971.

①⑤① Classification internationale (Int. Cl.).. C 08 f 45/00//C 07 c 143/00; C 08 g 51/00.

①⑦① Déposant : Société dite : CHEMISCHE WERKE HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT, résidant  
en République Fédérale d'Allemagne.

①⑦③ Titulaire : *Idem* ①⑦①

①⑦④ Mandataire : H. Gouvernal, Conseil en Brevets d'Invention, 18, rue Marbeuf, Paris (8).

①⑤④ Masses thermoplastiques cristallisables.

①⑦② Invention de :

①③③ ①③② ①③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne  
le 21 janvier 1970, n. P 20 02 489.9 au nom de la demanderesse.*

La présente invention est relative à des masses thermo-plastiques cristallisables formées de polyoléfines et de polyamides.

Il est connu que certains polymères sont cristallisables, c'est-à-dire que lorsqu'on refroidit la masse fondue, ils forment des solides partiellement cristallins. La cristallisation nécessite une structure entièrement régulière de la chaîne du polymère. Les polymères partiellement cristallins comprennent, par exemple, des polyesters, le chlorure de polyvinylidène, les polytétrafluoréthylènes, les polyamides, mais surtout les polyéthylènes et les poly- $\alpha$ -oléfines.

Des copolymères sont également cristallisables lorsque au moins l'un des monomères, qui est cristallisable sous forme d'homopolymère, est présent avec une longueur de séquence suffisante.

La fraction cristalline des polymères partiellement cristallins peut varier dans de larges limites, mais en général elle ne dépasse pas 80 à 90 %.

Le motif des régions cristallines est la maille élémentaire, dont la forme et les dimensions dépendent de la structure de la chaîne et de l'inter-action intermoléculaire. Un facteur beaucoup plus important pour les propriétés mécaniques est la surstructure macrocristalline, c'est-à-dire la façon dont les mailles élémentaires sont associées en régions plus grandes. Ces régions, souvent rendues visibles sous forme de lamelles ou de sphérolithes, ont une influence décisive, par exemple dans les feuilles de polypropylène, sur la transparence et la solidité. Il est également connu que l'extensibilité des fibres et des rubans dépend de la structure et de la disposition des régions lamellaires.

On connaît une série de mesures qui permettent d'influencer la constitution de cette structure cristalline. Elles comprennent l'étuvage, c'est-à-dire le traitement thermique complémentaire de produits moulés finis, le refroidissement brusque de la pièce moulée, donc le refroidissement accéléré, et enfin aussi toute espèce de traitement complémentaire mécanique qui conduit à une orientation des chaînes moléculaires.

Mais il est apparu particulièrement avantageux d'effectuer une cristallisation accélérée qui est obtenue par une

intervention directe dans le processus de cristallisation, par exemple par addition de formateurs de germes. Cette mesure entraîne une série d'avantages, parmi lesquels :

- 1) un démoulage plus rapide dans les processus cycliques de transformation,
- 2) des propriétés mécaniques améliorées,
- 3) une transparence améliorée.

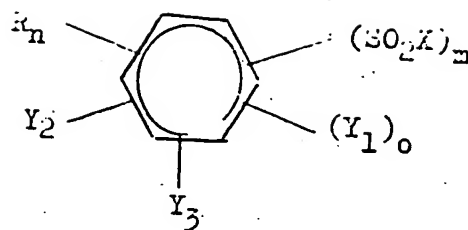
Spécialement dans le domaine des feuilles, des rubans et des fibres, il est urgent de disposer de substances qui soient efficaces au plus haut degré, même lorsque la proportion ajoutée est très minime, et qui assurent donc de façon particulièrement rapide l'accélération visée de la cristallisation, sans apparaître elles-mêmes de façon décelable comme des additifs pouvant nuire aux propriétés mécaniques, optiques et autres des polymères.

Ainsi, par les brevets américains 2.991.264, 3.118.847, 3.207.735, 3.207.736, 3.207.737, 3.207.738 et 3.207.739, ainsi que par "Appl. Pol. Sci." 11, 675 (1967), il est connu que des additifs hétérogènes déterminés, ajoutés sous forme finement divisée au polymère fondu, peuvent servir de formateurs de germes pour la cristallisation ultérieure des polymères au refroidissement et influencent la structure cristalline dans un sens favorable.

D'après les connaissances actuelles, ce sont surtout des composés minéraux, souvent des sels métalliques, ainsi que des composés organiques du type des acides monocarboxyliques et polycarboxyliques aromatiques ou aliphatiques, leurs dérivés aminés et nitrés, ainsi que leurs sels, et en outre certains composés sulfoniques, qui exercent une action de formation de germes sur la cristallisation des  $\alpha$ -oléfinés, en ce qui concerne l'effet technique. Des composés de ce genre sont notamment décrits en détail dans le brevet U.S.A. 3.567.926. Dans ce brevet des sels d'acides benzène-carboxyliques non substitués appartiennent aux composés encore le mieux utilisables (exemple 4), tandis que leurs dérivés aminés présentent le plus faible effet dans la série de 1-5 composés essayés.

L'invention a pour but de trouver des substances facilement accessibles de ce genre.

Selon l'invention, on résout ce problème en ajoutant des acides sulfoniques aromatiques, ainsi que leurs sels, répondant à la formule générale :



dans laquelle :

- 10  $X$  peut être un groupe  $-OH$ ,  $-OMe$  ou  $-NHR'$ ,  $Me$  étant un équivalent de métal, en particulier un métal alcalin,  $R'$  un groupe aryle, de préférence phényle, ou un atome d'hydrogène ;
- $m$  a une valeur de 1 à 2,
- $R$  est un radical alcoyle comportant de un à 4 atomes de carbone ou un radical phényle éventuellement substitué, ou de l'hydrogène,
- 15  $n$  a une valeur de zéro à 2,
- $Y_1$  est un groupe aminogène, alcoylaminogène ou arylaminogène ou de l'hydrogène,
- $o$  a une valeur de 1 à 2,
- 20  $Y_2$  est un groupe hydroxyle ou un halogène ou de l'hydrogène, le groupe  $OH$  pouvant aussi être remplacé par le radical  $-OMe$ ,
- $Y_3$  est un groupe  $NO_2$ , carboxyle ou carboxylate, ou de l'hydrogène.

Cela est surprenant, car d'après le brevet américain n° 3 367 926, on pouvait penser que l'introduction d'un groupe

25 aminogène dans le système aromatique affaiblirait l'efficacité de façon décisive. C'est pourquoi il fallait s'attendre à ce que l'efficacité déjà faible des acides sulfoniques aromatiques et de leurs sels deviendrait encore plus faible par l'introduction d'un groupe aminogène. C'est le contraire qui se produit. L'effi-

30 cacité est améliorée de façon décisive.

Des polyoléfines appropriées, dans lesquelles l'activité de formation de germes présentée par les additifs assure une cristallisation fortement accélérée, sont des polyoléfines telles que le polyéthylène basse-pression et haute-pression, le poly-

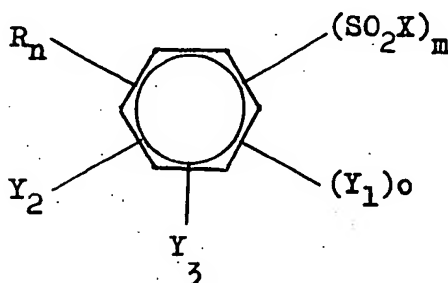
35 propylène, le polybutène-(1) et le polypentène-(1), ou leurs copolymères cristallins, ainsi que des polyamides, comme par exemple le polyamide 12, le polyamide 66, le polyamide 11. Les additifs entraînent toujours la formation d'une structure

sphérolithique uniforme.

Des additifs appropriés sont par exemple :

Les acides benzène-sulfonique, m-toluène-sulfonique, 4-nitrosalicylique, 4-bromosalicylique, 4-carboxybenzène-sulfonique, l'amide et l'anilide de l'acide benzène-sulfonique, l'amide de l'acide 4-chlorobenzène-sulfonique, l'acide benzène-m-disulfonique, le 5-nitrobenzène-1,3-disulfonate de sodium, le 4-hydroxybenzène-sulfonate dipotassique, l'acide 4-butyl-benzène-sulfonique, le p-xylène-sulfonate de lithium et l'acide 2-méthylaminobenzène-sulfonique.

On préfère les composés répondant à la formule générale :



dans laquelle :

X est le groupe -OH ou -OMe, il s'agit donc des acides sulfoniques libres ou de leurs sels alcalins, en particulier de leurs sels de sodium,

m vaut 1, il s'agit donc des composés monosulfoniques,

R est un groupe méthyle, de préférence en position méta relativement au groupe sulfonique, ou représente de l'hydrogène,

n vaut 1,

$Y_1$  est un groupe amine (autrement dit o = 1), celui-ci devant être aussi proche que possible du groupe sulfonique, donc en position ortho, à la rigueur en position méta,

$Y_2$  est un atome d'halogène, en particulier de chlore, ou représente de l'hydrogène,

$Y_3$  représente de l'hydrogène.

Ces composés préférentiels sont des acides aminobenzène-monosulfoniques et leurs sels de sodium, en particulier des composés sulfoniques portant le groupe aminogène en position 2, à la rigueur en position 3, en particulier ceux qui contiennent en outre un atome de chlore et/ou un groupe méthyle, le groupe méthyle devant être, de préférence, en position 3 ou 5 relativement

au groupe sulfonique. Eventuellement, le chlore peut être remplacé par le groupe hydroxyle sans que l'action en souffre. Par contre, les groupes  $\text{NO}_2$  et carboxyle ont en général plutôt une action de freinage de l'activité et ne la favorisent que dans des cas exceptionnels.

Comme exemples de ces composés préférentiels, on citera :

Les acides 3- et 4-aminobenzène-sulfoniques, le 4-hydroxybenzène-sulfonate de sodium, l'amide des acides 3- et 4-aminobenzène sulfoniques, le 2-hydroxy-5-nitrobenzène-sulfonate disodique, le 3-amino-4-carboxy-5-chlorobenzène-sulfonate de potassium, les acides 3-amino-4-hydroxy-5-carboxybenzène-sulfonique, 3-amino-5-méthylbenzène-sulfonique, 3-méthyl-4-amino-5-chlorobenzène-sulfonique, le 3-amino-5-carboxy-6-hydroxybenzène-sulfonate de sodium, le 3-méthyl-4-aminobenzène-sulfonate de sodium, les acides 4,4'-diaminobiphényle-3-sulfonique, 3-amino-6-phénylaminobenzène-sulfonique, 3-amino-4-chlorobenzène-sulfonique, le 3-amino-6-chlorobenzène-sulfonate de sodium et l'acide 2,6-diaminobenzène-sulfonique.

Des corps qui conviennent tout particulièrement sont par exemple :

L'acide 2-amino-5-chlorobenzène-sulfonique, le 2-amino-4-chloro-5-méthylbenzène-sulfonate de sodium, l'acide 2-amino-4-méthyl-5-chlorobenzène-sulfonique, le 2-amino-5-méthylbenzène-sulfonate de sodium, l'acide 2-aminobenzène-sulfonique, le 2-amino-5-nitrobenzène-sulfonate de sodium, le 2-amino-4-carboxy-5-chlorobenzène-sulfonate de potassium et le 2-amino-3-méthyl-5-chlorobenzène-sulfonate de lithium.

On introduit les formateurs de germes selon l'invention à des concentrations de 0,005 à 2 %, de préférence de 0,05 à 1 % relativement à la matière synthétique pour obtenir les effets désirés, mais des proportions supérieures ou inférieures aux limites indiquées peuvent aussi donner des effets avantageux.

On peut éventuellement effectuer déjà l'addition lors de la polymérisation ou de la polycondensation. En général, il apparaît plus avantageux et suffisant d'ajouter à la matière synthétique avant la transformation, par exemple avant la granulation, les additifs à point de fusion élevé selon l'invention, à l'état de poudre très fine. On peut aussi incorporer les additifs selon



d'autres procédés connus, par exemple à la masse fondue, sous la forme d'un mélange de poudres pures ou à l'état plastifié à chaud sur des cylindres masticateurs.

On peut effectuer notamment des mesures quantitatives  
5 du degré de cristallinité des polymères partiellement cristallins à l'aide de la diffraction des rayons X ou de la thermo-analyse différentielle. Les recherches sur la structure sphérolithique ont lieu, de préférence, au microscope optique ou électronique. Dans le cas de structures cristallitiques orientées  
10 (par exemple pour les fibres ou feuilles étirées), il est approprié d'étudier la texture par analyse aux rayons X.

On peut mesurer la vitesse de cristallisation soit de façon isotherme, soit par thermo-analyse différentielle ou dilatométrie, en refroidissant selon un programme de température.

15 Parallèlement à l'accélération de la cristallisation, lorsqu'on applique les additifs selon l'invention, on observe au microscope optique une structure sphérolithique plus uniforme, et un fait particulièrement frappant est que, sous l'action du formateur de germes, les sphérolithes deviennent nettement plus petits, autrement dit que la constitution de structures  
20 cristallines grossières est fortement diminuée ou complètement empêchée.

L'amélioration des propriétés d'utilisation des matières synthétiques partiellement cristallines fabriquées par le  
25 procédé selon l'invention réside dans un accroissement de la transparence et surtout dans un comportement amélioré des fibres et feuilles à l'allongement. Ce comportement amélioré à l'allongement permet une vitesse de dévidage notablement accrue, qui peut être par exemple trois à cinq fois supérieure à celle  
30 du polymère sans formateurs de germes. Il en résulte une augmentation notable de la production, fait très appréciable pour le fabricant.

Pour fabriquer des feuilles, rubans, filaments plats, fibres pelliculaires, tuyaux ou produits similaires, on plastifie  
35 dans une presse à vis une polyoléfine linéaire cristalline ou un produit de copolymérisation d'oléfine contenant les formateurs de germes mentionnés et on l'extrude par une filière annulaire ou à fente large. De la buse, on retire verticalement vers le haut une gaine soufflée, ce qui n'exclut naturellement pas que le procédé

ne puisse aussi se dérouler de haut en bas ou horizontalement, et l'on injecte la masse amorphe sur des cylindres ou dans un bain d'eau et on la retire sous forme de feuille plane.

Immédiatement après, on amène à un dispositif d'étirage  
5 les feuilles soufflées ou planes ainsi fabriquées ou les bandes coupées en rubans de largeur quelconque, ou bien on fabrique tout d'abord des enroulements de feuille que l'on étire, principalement mono-axialement, en un processus distinct. Le chauffage de la matière peut avoir lieu dans un milieu gazeux, de préférence  
10 l'air, ou bien dans un milieu liquide ou sur des cylindres d'étirage chauffés. L'avantage de l'étirage sur des cylindres chauffés est qu'en plus de l'orientation mono-axiale, il se produit simultanément un étirage transversal qui contribue notablement à la solidité transversale dans la mesure où cette propriété est  
15 désirable. On allonge de plusieurs fois leur longueur initiale les produits cristallins en nappe, dans l'intervalle thermo-élastique. A supposer que le degré d'étirage soit le même, la vitesse d'étirage des feuilles ou rubans est accrue de plusieurs fois sa valeur primitive par le processus dirigé de cristallisation qui précède, de sorte que l'on obtient de plus grandes vitesses  
20 d'enroulement ou de bobinage et donc une production plus élevée.

L'invention est décrite plus en détail dans les exemples non limitatifs qui suivent, dans lesquels les températures sont  
25 indiquées en degrés Celsius.

#### EXEMPLE 1

Sur une installation de soufflage de feuilles de construction usuelle, on extrude verticalement de bas en haut un  
30 produit de copolymérisation d'éthylène basse-pression contenant 2 % de polybutène-(1) pour former une gaine, le rapport de gonflage étant de 1 : 1,2 et la vitesse de retrait de 15 m/mn, puis on place la gaine à plat et on l'enroule. Ensuite, la feuille  
35 double à plat se déroulant du rouleau, on la coupe en bandes de 10 mm de largeur et on l'amène à un dispositif d'étirage essentiellement formé de deux montants à galettes et d'un canal à air chaud. Avec un rapport d'étirage de 1 : 7 et une température d'air chaud de 100 à 110°C, compte tenu d'une réduction uniforme

de la largeur et de l'épaisseur du ruban qui sont pratiquement proportionnelles à la racine carrée du rapport d'allongement, on obtient des vitesses d'étirage de 60 à 80 m/mn. Aux vitesses d'étirage plus élevées, il se produit des ruptures et des variations de dimensions du ruban. Les variations de dimensions qui se traduisent à la façon d'une ligne ondulée irrégulière le long des rubans de film étirés peuvent être légèrement diminuées par une augmentation du rapport d'étirage, mais cela ne peut être obtenu qu'au détriment de la sûreté de production.

10 Un polyéthylène additionné de 0,5 % en poids de 2-amino-4-chloro-5-méthylbenzène-sulfonate de sodium ou d'acide 2-amino-5-chlorobenzène-sulfonique et que l'on extrude de la même façon pour former des feuilles soufflées permet, lors de l'étirage des rubans, des vitesses de fabrication supérieures à 200 m/mn, sans  
15 qu'il se produise les variations de dimensions et les ruptures mentionnées.

Un produit d'homopolymérisation d'éthylène basse-pression contenant les mêmes additifs se comporte de façon analogue et les additifs présentent la même action lorsqu'on les ajoute à du  
20 polypropylène cristallisé, à du polybutène-(1) ou à du "Nylon".

#### EXEMPLES 2 à 49

Le tableau contient un choix de quelques acides sulfoniques et sels de ceux-ci que l'on a étudiés à ce point de vue. On apprécie l'action de formation de germes d'après l'effet d'accélération de cristallisation que donnent ces additifs dans l'essai dilatométrique. On incorpore les additifs formateurs de germes, à raison de 0,005 à 2,0 % en poids chaque fois, notamment à un  
25 polyéthylène commercial de Ziegler, dans un mélangeur à grande vitesse de rotation et homogénéise ensuite les mélanges pulvérulents pendant environ une minute à 186°, sur un laminoir chaud. Après la fusion à 185°, on suit à 126° la diminution isotherme de volume pendant 24 heures environ (pour d'autres types de polyoléfines  
30 et pour les polyamides, d'autres températures sont nécessaires). Les périodes indiquées dans le tableau sont les temps au bout desquels la moitié de la matière cristallisable se présente sous forme cristalline.

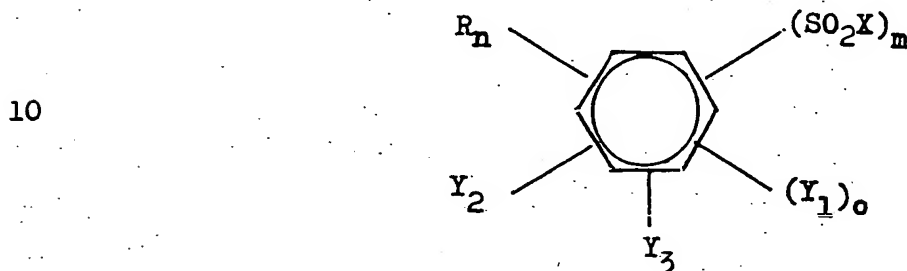
		Période de cristallisation (mn)	Température de mesure, (°C)
2.	polyéthylène basse-pressure pur (poids moléculaire environ 50 000, point de ramollissement 118°C, densité 0,95)		
3.	+ 0,5 % en poids d'acide 2-aminobenzène-sulfonique	180	126
4.	" " " d'acide 3-aminobenzène-sulfonique	118	126
5.	" " " d'acide 2-amino-5-chlorobenzène-sulfonique	135	126
6.	" " " " " " " " " " " "	18	126
7.	0,005 % en poids " " " " " " " " " " " "	142	126
8.	0,05 % en poids " " " " " " " " " " " "	82	126
9.	1,0 % en poids " " " " " " " " " " " "	58	126
10.	2,0 % en poids " " " " " " " " " " " "	52	126
	0,5 % en poids de 2-amino-4-chloro-5-méthylbenzène-sulfonate de sodium		
11.	" " " d'acide 2-amino-4-méthyl-5-chlorobenzène-sulfonique	55	126
12.	" " " de 2-amino-6-méthylbenzène-sulfonate de sodium	90	126
13.	" " " de 2-amino-4-carboxy-5-chlorobenzène-sulfonate de potassium	76	126
14.	" " " d'acide 2-amino-5-nitrobenzène-sulfonique	100	126
15.	" " " d'acide 3-amino-4-chlorobenzène-sulfonique	78	126
16.	" " " de 3-amino-6-chlorobenzène-sulfonate de sodium	72	126
17.	" " " d'acide 3-amino-6-phénylaminobenzène-sulfonique	96	126
18.	" " " d'acide 3-amino-6-méthylbenzène-sulfonique	98	126
19.	" " " de 4-aminobenzène-sulfonamide	80	126
20.	" " " d'acide 2-amino-4-hydroxybenzène-sulfonique	82	126
21.	" " " d'acide 4,4'-diaminobiphényle-3-sulfonique	125	126
22.	" " " d'acide 4-amino-3-méthylbenzène-sulfonique	122	126
23.	" " " de 2-hydroxy-5-nitrobenzène-sulfonate disodique	140	126
24.	" " " de benzène-sulfonamide	150	126
25.	" " " d'acide benzène-sulfonique	170	126
26.	" " " d'acide benzène-1,3-disulfonique	165	126
27.	" " " d'acide 4-aminobenzène-sulfonique	98	126

TABLEAU (suite 1)

A titre comparatif		Période de cristallisation (mn)	Température de mesure, (°C)
28.	+ 0,5 % en poids de 3-aminophénol	200	126
29.	" " " " de 2-acétylaminophénol	215	126
30.	" " " " de 4-acétylaminophénol	180	126
31.	" " " " de 2-amino-4-nitrophénol	200	126
32.	" " " " d'acide 2-amino-benzoïque	155	126
33.	+ 0,5 % en poids d'acide 4-aminobenzoïque	165	126
34.	" " " " d'acide 3-amino-o-benzène-dicarboxylique	145	126
35.	" " " " d'acide 3-amino-4-chlorobenzoïque	150	126
36.	" " " " d'acide 2-amino-4-nitrobenzoïque	145	126
37.	" " " " d'acide 4-hydroxybenzoïque	130	126
38.	" " " " d'acide 3,4-dichlorobenzoïque	145	126
39.	" " " " d'acide benzoïque	95	126
40.	Polypropylène pur (poids moléculaire environ 300.000, point de ramollissement 146°C)		
41.	+ 0,5 % en poids d'acide 2-amino-5-chlorobenzène-sulfonique	> 2000	145
42.	" " " " d'acide 2-amino-4-méthyl-5-chlorobenzène-sulfonique	120	145
43.	" " " " de 2-amino-6-méthylbenzène-sulfonate de sodium	48	145
		80	145
44.	Polybutène-(1) pur (poids moléculaire environ 1.500.000, point de ramollissement 123°C)		
45.	+ 0,5 % en poids d'acide 2-amino-5-chlorobenzène-sulfonique	200	104
46.	" " " " d'acide 2-amino-4-méthyl-5-chlorobenzène-sulfonique	44	104
47.	" " " " de 2-amino-6-méthylbenzène-sulfonate de sodium	28	104
		28	104
48.	Polyamide 12 pur	41	168
49.	+ 0,5 % en poids de 2-amino-4-chloro-5-méthylbenzène-sulfonate de sodium	21	168

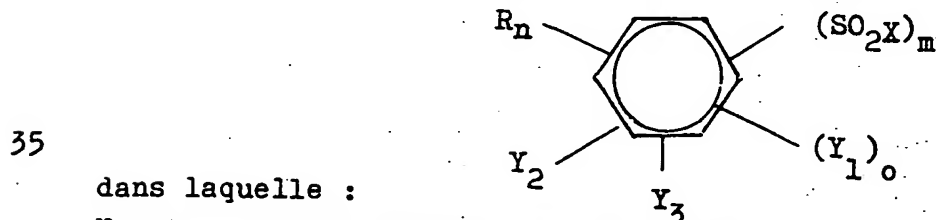
REVENDICATIONS

1. Masses thermoplastiques cristallisables formées de polyoléfines et de polyamides, caractérisées par le fait qu'elles contiennent comme additifs des acides sulfoniques aromatiques ou sels de ceux-ci répondant à la formule générale :



- 15 dans laquelle X est un groupe  $-OH$ ,  $-OMe$  ou  $-NHR'$ ,  
Me étant un équivalent de métal, en particulier de métal alcalin,  
R' un groupe aryle, de préférence phényle, ou de l'hydrogène,  
 $m$  a une valeur de 1 à 2,  
R est un radical alcoyle comportant de un à 4 atomes de carbone  
20 ou un radical phényle éventuellement substitué ou un atome  
d'hydrogène,  
 $n$  a une valeur de zéro à 2,  
 $Y_1$  est un groupe aminogène ou un groupe alcoylaminogène ou aryl-  
aminogène, ou bien de l'hydrogène,  
25  $o$  a une valeur de 1 à 2,  
 $Y_2$  est un groupe hydroxyle ou un atome d'halogène, ou de l'hydro-  
gène, le radical  $-OH$  pouvant aussi être remplacé par  $-OMe$ ,  
 $Y_3$  est un groupe  $NO_2$ , carboxyle ou carboxylate, ou de l'hydrogène.

- 30 2. Masses thermoplastiques cristallisables selon la  
revendication 1, caractérisées par le fait qu'elles contiennent  
des composés répondant à la formule générale :



dans laquelle :

X est un groupe  $-OH$  ou  $-OMe$  (de sorte qu'il s'agit des acides sulfoniques libres ou de leurs sels alcalins, en particulier des sels de sodium),

$\underline{m}$  est égal à l'unité (de sorte qu'il s'agit des composés monosulfoniques),

R est un groupe méthyle, de préférence en position méta relativement au groupe sulfonique, ou de l'hydrogène

5  $\underline{n}$  est égal à l'unité ,

$Y_1$  est un groupe aminogène (donc  $\alpha = 1$ ) qui doit être aussi proche que possible du groupe sulfonique, donc en position ortho, à la rigueur en position méta,

10  $Y_2$  est un atome d'halogène, en particulier de chlore, ou un atome d'hydrogène,

$Y_3$  est un atome d'hydrogène.

3. Masses thermoplastiques cristallisables selon les revendications 1 et 2, caractérisées par le fait que la proportion d'additif est de 0,005 % à 2 % en poids.

15 4. Masses thermoplastiques cristallisables selon les revendications 1 et 2, caractérisées par le fait que la proportion d'additif est comprise entre 0,05 et 1,0 % en poids.

20 5. Masses thermoplastiques cristallisables selon les revendications 1 et 2, caractérisées par le fait que la proportion d'additif est de 0,5 % en poids.

